

**Publication 2**

**Japanese Patent Public Disclosure (KOKAI) 06-34802**

**laid open: February 10, 1994 (or HEI 6)**

**Japanese Patent Application 04-215423**

**filed: July 20, 1992 (or HEI 4)**

**Inventor : M. Okaniwa**

**Applicant: Fuji Shashin Kohki Co., Ltd.**

**Claims:**

1. An electrically conductive, antireflection film comprising a total of at least four of alternately disposed higher and lower refractive index layers (H,L) on a substrate (11), in which the outermost surface layer (27) is of a lower refractive index and, the higher refractive index layer (23) underlying said the outermost surface layer (27) is a transparent electrically conductive layer.
2. An electrically conductive, antireflection film according to claim 1, in which at least one higher refractive index layer other than said higher refractive index layer (27) comprises a dielectric material.
3. An electrically conductive, antireflection film according to claim 1 or 2, in which said higher and lower refractive index layers are prepared by a thin membrane forming process in a plasma atmosphere.
4. A method for earthing the electrically conductive, antireflection film according to any one of claims 1 to 3,

which comprises attaching an earthing electrode to the outermost surface layer of the electrically conductive, antireflection film so as to electrically connect said transparent conductive layer to said electrode via said outermost surface layer.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-34802

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 B 1/10

識別記号 庁内整理番号

A 7132-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-215423

(22)出願日 平成4年(1992)7月20日

(71)出願人 000005430

富士写真光機株式会社

埼玉県大宮市植竹町1丁目324番地

(72)発明者 岡庭 正行

埼玉県大宮市植竹町一丁目324番地 富士

写真光機株式会社内

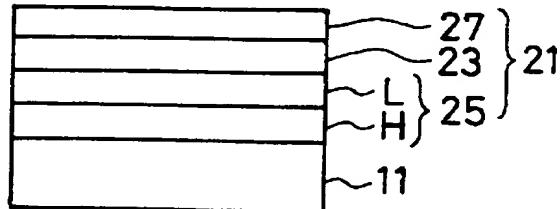
(74)代理人 弁理士 白村 文男

(54)【発明の名称】導電性反射防止膜

## (57)【要約】

【目的】 基板11上に、高屈折率層Hと低屈折率層Lとからなる交互積層膜25、透明導電層23、低屈折率の表面層27を順次積層して導電性反射防止膜とする。表面層27を介して表面から透明導電層23に対して電極を電気的に接続でき、アースが容易に取れる。

【構成】 基板上に高屈折率層と低屈折率層とが合計4層以上積層され、表面層が低屈折率層であり、表面層下面の高屈折率層が透明導電層である、CRT等の前面パネルに利用される導電性反射防止膜。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に高屈折率層と低屈折率層とが合計4層以上積層された導電性反射防止膜において、表面層が低屈折率層であり、該表面層の下面の高屈折率層が透明導電層であることを特徴とする導電性反射防止膜。

【請求項2】 前記表面層下面の高屈折率層以外の高屈折率層の少なくとも1層が、誘電体からなる請求項1に記載の導電性反射防止膜。

【請求項3】 前記低屈折率層および高屈折率層が、プラズマ雰囲気下における薄膜形成法により成膜されたものである請求項1または2に記載の導電性反射防止膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の導電性反射防止膜に対して、前記表面層上にアース電極を取り付け、この表面層を介して、前記透明導電層とアース電極とを電気的に接続することを特徴とする導電性反射防止膜のアース方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、適度の導電性を有し、かつ、反射防止能が施された導電性反射防止膜およびそのアース方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 テレビジョン、コンピュータ端末のディスプレイ等においては、帯電による誤動作、ホコリの付着防止などを目的として、前面ガラスパネルに透明導電膜が形成されている。また、透明導電膜はガラス基板と屈折率の差が大きく、ガラス基板の反射率が高くなることから、導電性とともに反射防止能を付与し、見やすい画面としている。

【0003】 従来、このような導電性反射防止膜としては、 $MgF_2 - In_2O_3 - Al_2O_3$  または  $CeF_3$  膜からなる3層膜（勝部ら、光学、第7巻第6号、250～254（1978））、ITO/MgF<sub>2</sub>/ITO/MgF<sub>2</sub>の4層膜（特開昭61-168899号公報）、ITO-MgF<sub>2</sub>（屈折率2.05～2.2）の薄膜-MgF<sub>2</sub>膜からなる4層膜（特公平4-15443号公報）などが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、3層膜では十分な反射防止特性が得られず、4層膜以上とする必要がある。4層膜以上の膜構成となると、前述のように従来は、透明導電層であるITOが最下層となり基板上に設けられていた。この層構成によれば、基板に予めアース電極を形成し、その一部をマスキングしてITO薄膜を形成することにより、ITO薄膜とアース電極とを電気的に接続できる。

【0005】 しかしこの方式では、ITO蒸着時のマスキングが面倒であり、また、予めアース電極を形成する必要があるため設計上の制約があり、得られた導電性反

射防止膜付きガラス板の汎用性もなく、用途が限定されてしまう。さらに、ITO膜を高屈折率層として用いた従来の導電性反射防止膜は、誘電体から形成された通常の反射防止膜に比べ、反射防止特性が劣っていた。

【0006】 本発明は、上記問題点を解決することを目的とするものであり、透明導電層との電気的接続が容易な導電性反射防止膜を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性反射防止膜は、基板上に高屈折率層と低屈折率層とが合計4層以上積層された導電性反射防止膜において、表面層が低屈折率層であり、該表面層の下面の高屈折率層が透明導電層であることを特徴とする。

【0008】 本発明では、表面から2層目を透明導電層とすることにより、表面に電極を取り付けて透明導電層とアース電極とを簡単に電気的に接続することができる。また、表面から2層目の透明導電層以外の高屈折率層の少なくとも1層、好ましくは全層を誘電体層とすることにより、誘電体のみからなる通常の反射防止膜と同

20 等以上に、広帯域において良好な反射防止特性が得られる。

【0009】 さらに、本発明では、全層を酸化物とし、スペッタリング、イオンビームアシスト蒸着、イオンプローティング等のプラズマを利用した薄膜形成法により成膜することにより、膜の耐摩耗性、耐汚染性および分光特性の環境安定性が改善される。

## 【0010】

【実施例】 図1は、本発明の導電性反射防止膜の層構成を示す説明図であり、基板11上に導電性反射防止膜2

30 1が形成されている。導電性反射防止膜21は、基板11上に形成された交互積層膜25と、その上に形成された透明導電層21（高屈折率層H）および表面層27（低屈折率層L）とからなり、透明導電層21は表面（大気側）から2層目に位置する。

【0011】 交互積層膜25は、基板11から見て、高屈折率層H/低屈折率層Lの2層膜からなる。また、さら

40 にこの上に（透明導電層との間に）高屈折率層H/低屈折率層Lの組み合わせで2層、あるいは4層、6層…と何層積層してもよい。このように本発明では高屈折率層Hと低屈折率層Lとの交互積層膜とし、かつ、表面層27（最上層）を低屈折率層L、その下層を透明導電層23とする限りにおいて、交互積層膜25の積層数は問わない。反射防止膜としてのH/L交互積層膜においては、透明導電層23は高屈折率層Hとして機能している。

【0012】 図2は、本発明の導電性反射防止膜21の他の層構成を示す説明図であり、基板11上に積層されている交互積層膜25が、低屈折率層L/高屈折率層H/低屈折率層Lの3層膜から形成されている点を除いて、図1に示したものと、基本的に同じ層構成である。

図2に示したタイプの層構成の導電性反射防止膜の場合も、図1の場合と同様に、さらに低屈折率層Lの上に、高屈折率層Hと低屈折率層Lとの組み合せで2層、あるいは4層、6層……と何層でも積層して交互積層膜とすることができる。

【0013】図3は、本発明の導電性反射防止膜21の他の層構成を示す説明図であり、基板11上に積層されている交互積層膜25が、高屈折率層H／低屈折率層L／高屈折率層Hの3層膜からなり、透明導電層23が高屈折率層H上に形成されている点を除いて、図1に示したものと、基本的に同じ層構成である。図3に示したタイプの層構成の導電性反射防止膜の場合も、図1の場合と同様に、さらに高屈折率層Hの上に、低屈折率層Lと高屈折率層Hとの組み合せで2層、あるいは4層、6層……と何層でも積層して交互積層膜することができる。反射防止膜としてのH／L交互積層膜においては、透明導電層23とその下の高屈折率層Hとの両層で、1層の高屈折率層(H)の等価膜と見ることができる。

【0014】透明導電層23を形成する透明導電性物質としては、ITO(Indium Tin Oxide)、すずをドープした酸化インジウム、ZnOにAlあるいはSiをドーピングしたもの、あるいはCd<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>等の複合酸化物、酸化スズなどが用いられる。

【0015】低屈折率層Lを形成する物質としては、屈折率1.35～1.55のものが好ましく、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)等の酸化物などの誘電体が代表的である。表面層を、SiO<sub>2</sub>などの酸化物層から構成することにより、以下のような作用効果が得られる。

【0016】① 表面が平滑で指紋などの汚れが容易に拭き取れる。

② 耐薬品性が向上する。

③ 真空蒸着による成膜であっても、充填率が高いので環境による色変化および経時変化が少ない。

【0017】高屈折率層Hを形成する物質としては、屈折率1.8～2.9のものが好ましく、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、TiO<sub>2</sub> + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、ZrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>などの誘電体酸化物、あるいはITO等の透明導電性物質などが用いられる。特に、表面層の下層を透明導電層とし、残りの高屈折率層Lを誘電体で形成することにより、全層が誘電体で形成されている通常の反射防止膜と同等以上に広帯域で優れた反射防止特性が得られる。

【0018】具体的な膜構成は、反射率を低下させる中心波長ピークを定め、使用する透明導電性物質、高屈折率物質および低屈折率物質を選択することにより、これらの屈折率と積層数とから、各層の最適膜厚を決定することができる。

【0019】以下、層構成の具体例およびその分光反射 50

特性を表1～表5(図4～8に対応)に示す。なお、第1層が基板上に直接形成された層であり、以下、順次各層が積層される。基板としてはBK7(屈折率1.515)を用いた。表面層27をMgF<sub>2</sub>とした表1、表2の層構成では、広帯域で優れた反射防止特性の得られていることが判る。

【0020】

【表1】

表1：4層膜(特性は図4)

10

層	材 料	屈折率	膜厚d (nm)
第1層	TiO <sub>2</sub>	2.300	62.22
第2層	SiO <sub>2</sub>	1.460	217.49
第3層	ITO	2.000	1041.35
第4層	MgF <sub>2</sub>	1.380	499.00

【0021】

【表2】

表2：5層膜(特性は図5)

20

層	材 料	屈折率	膜厚d (nm)
第1層	SiO <sub>2</sub>	1.460	826.00
第2層	TiO <sub>2</sub>	2.300	62.22
第3層	SiO <sub>2</sub>	1.460	217.49
第4層	ITO	2.000	1041.35
第5層	MgF <sub>2</sub>	1.380	512.54

【0022】

【表3】

表3：5層膜(特性は図6)

30

層	材 料	屈折率	膜厚d (nm)
第1層	TiO <sub>2</sub>	2.603	9.63
第2層	SiO <sub>2</sub>	1.513	34.61
第3層	TiO <sub>2</sub>	2.603	94.80
第4層	ITO	1.977	7.17
第5層	SiO <sub>2</sub>	1.513	79.51

【0023】

【表4】

表4：7層膜(特性は図7)

40

層	材 料	屈折率	膜厚d (nm)
第1層	TiO <sub>2</sub>	2.603	9.63
第2層	SiO <sub>2</sub>	1.513	34.61
第3層	TiO <sub>2</sub>	2.603	76.98
第4層	SiO <sub>2</sub>	1.513	1.09
第5層	TiO <sub>2</sub>	2.603	17.93
第6層	ITO	1.977	7.17
第7層	SiO <sub>2</sub>	1.513	79.51

【0024】

【表5】

表5: 8層膜 (特性は図8)

層	材 料	屈折率	膜厚 d (nm)
第1層	TiO <sub>2</sub>	2.603	9.63
第2層	SiO <sub>2</sub>	1.513	34.61
第3層	TiO <sub>2</sub>	2.603	79.98
第4層	SiO <sub>2</sub>	1.513	1.09
第5層	TiO <sub>2</sub>	2.603	17.93
第6層	SiO <sub>2</sub>	1.513	1.00
第7層	ITO	1.977	7.20
第8層	SiO <sub>2</sub>	1.513	79.50

【0025】本発明の導電性反射防止膜は、一般的な真空蒸着法によって形成でき、優れた膜特性が得られる。また、全層を酸化物とし、プラズマ雰囲気における薄膜形成法により成膜することもできる。なお、MgF<sub>2</sub>は、プラズマ中で形成すると膜に吸収が生じ透過特性が劣化するが、SiO<sub>2</sub>等の酸化物は、プラズマ中で形成しても膜吸収が生じない。

【0026】全層をプラズマ中で形成すると、通常の真空蒸着法に比べて以下のような作用効果がさらに改善される。

【0027】① 環境による分光反射特性の変化がない。このため、季節等により高湿下、低湿下のように使用環境が変化しても膜の反射光が常に同じである。分光反射特性のピークが変化し、人間の目で観察されるディスプレー面からのわずかな反射色が、緑色→赤色を帶びた緑色、あるいは緑色→青色を帶びた緑色のように微妙に変化すると、人間の目がこのような微妙な色変化に対して敏感であるため、導電性反射防止膜の品質に対する信頼性が低下し、商品品質上好ましくない。

【0028】② 耐摩耗性が大きく、拭いたり、こすったりしてもキズが入りにくい。

③ 表面が滑らかなため、指紋などが付着しても容易に拭き取ることが可能である。

【0029】プラズマ中で成膜する方法としては、スパッタリング法、高周波RFコイルを用いた高周波放電などにより蒸着物質をイオン化して蒸着するイオンプレーティング法、イオン源(銃)により基板にイオンビームを照射しながら真空蒸着を行なうイオンビームアシスト蒸着などがある。

【0030】得られた導電性反射防止膜21は、表面層27を介して膜表面から透明導電層23と電気的に接触することができる。よって、導電性反射防止膜21の表面にハンダ等により電極を取り付けたり、あるいは電極端子などを押圧することにより、容易にアースを取ることができる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、高屈折率層と低屈折率層とを4層以上積層して反射防止膜を形成するとともに、表面層の下層を透明導電層として導電性を付与する

ことにより、表面に電極を取り付けるだけで容易に透明導電層への電気的接触が可能となる。

#### 【0032】製造例

ITO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>の3つのターゲットと、各ターゲット間に基板を移送させる搬送機構を具えたマグネットロンスパッタリング装置を用い、本発明の導電性反射防止膜を成膜した。基板としてのBK7を真空槽内にセットし、 $1 \times 10^{-5}$  Torr以下の高真空まで排気したのち、酸素を含むアルゴンガスを導入してスパッタ圧力を $2 \times 10^{-3}$  Torrに調整した。

【0033】ついで、基板を加熱しながら順次ターゲットをスパッタし、表5に示した8層膜(TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ITO/SiO<sub>2</sub>)からなる導電性反射防止膜を成膜した。

【0034】この導電性反射防止膜は、耐摩耗性が良好であり摩耗試験で傷が付かず、また、指紋を付けた場合も簡単な空拭きで拭き取ることができた。さらに、導電性反射防止膜を成膜したBK7を、恒温恒湿槽に入れ、20°C-20%RHおよび35°C-80%RHの低温低湿環境および高温高湿環境条件下に反射光を肉視で観察したところ、両環境間で反射光に色変化は見られなかった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性反射防止膜の層構成例を示す説明図である。

【図2】本発明の導電性反射防止膜の層構成例を示す説明図である。

【図3】本発明の導電性反射防止膜の層構成例を示す説明図である。

【図4】本発明の導電性反射防止膜の分光反射特性を示すグラフである。

【図5】本発明の導電性反射防止膜の分光反射特性を示すグラフである。

【図6】本発明の導電性反射防止膜の分光反射特性を示すグラフである。

【図7】本発明の導電性反射防止膜の分光反射特性を示すグラフである。

【図8】本発明の導電性反射防止膜の分光反射特性を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

1 1 基板

2 1 導電性反射防止膜

2 3 透明導電層

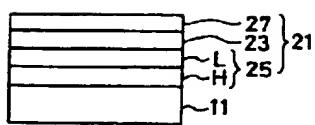
2 5 交互積層膜

2 7 表面層

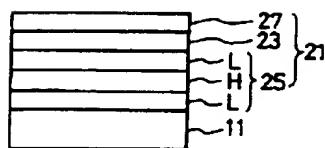
L 低屈折率層

H 高屈折率層

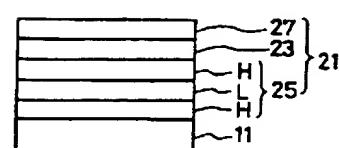
【図1】



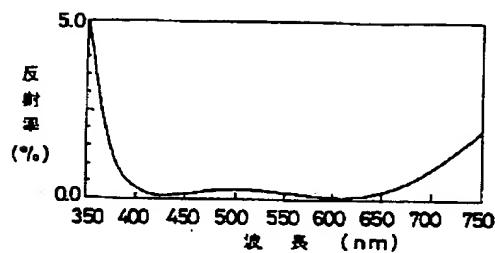
【図2】



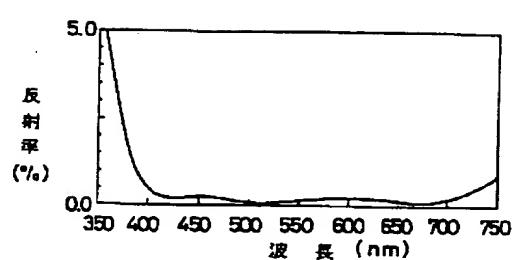
【図3】



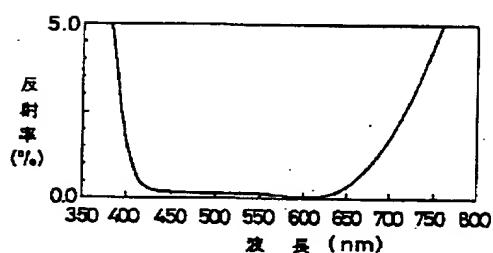
【図4】



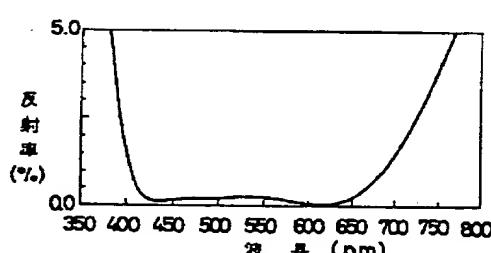
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

